Уральский электрохимический комбинат

Завод электрохимических преобразователей

ИНЖЕНЕРНАЯ ЗАПИСКА

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ГЕНЕРАТОР НА ЩЕЛОЧНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ. ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ, КОНСТРУКЦИЯ И ОСНОВЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Директор ЗЭП

А.С. Стихин

Начальник ОКБ

В.И. Матренин

Исполнитель:
ведущий инженер

Б.С. Поспелов

г. Новоуральск 2006 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1 ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА УЭХК

Работы по топливным элементам на УЭХК были начаты в 1967 году.

В 1971 г. эти работы завершились созданием водородно-кислородной энергогенерирующей системы, названной электрохимическим генератором тока "Волна" (рисунок 1), для орбитального корабля отечественной Лунной программы и развертыванием его мелкосерийного производства. Генератор был сконструирован по классической электрохимической схеме с циркулирующим щелочным электролитом. Его мощность равнялась 1,2 кВт. Он показал устойчивую работу (в том числе и на самом трудном участке трассы выведения корабля на околоземную орбиту) и был признан одним из самых надежных технических узлов корабля. Всего было изготовлено 192 таких ЭХГ.

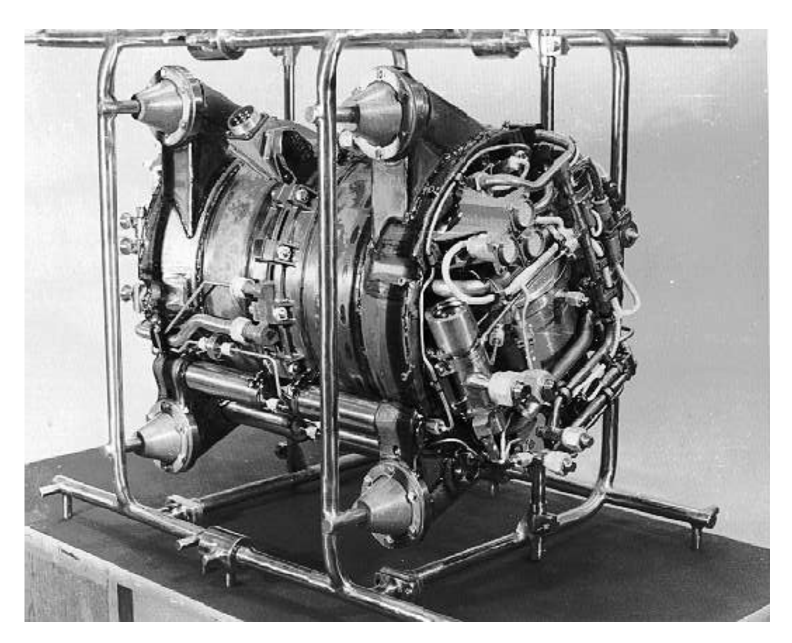


Рисунок 1

В 1988 г. была закончена разработка ЭХГ более высокого класса с неподвижным, заключенным в поры матрицы из электронепроводящего материала (специально обработанного асбеста), электролитом для многоразового транспортного космического корабля "Буран" (рисунок 2). На созданной производственной базе с 1983 г. параллельно с разработкой было организовано производство опытно-промышленных образцов этого генератора, названного "Фотоном", для своевременной отработки с их помощью всех остальных корабельных систем. Генератор имел номинальную мощность 10 кВт, а гарантированный ресурс активной работы 2000 часов. В таблице 1 приведены основные характеристики этого генератора.

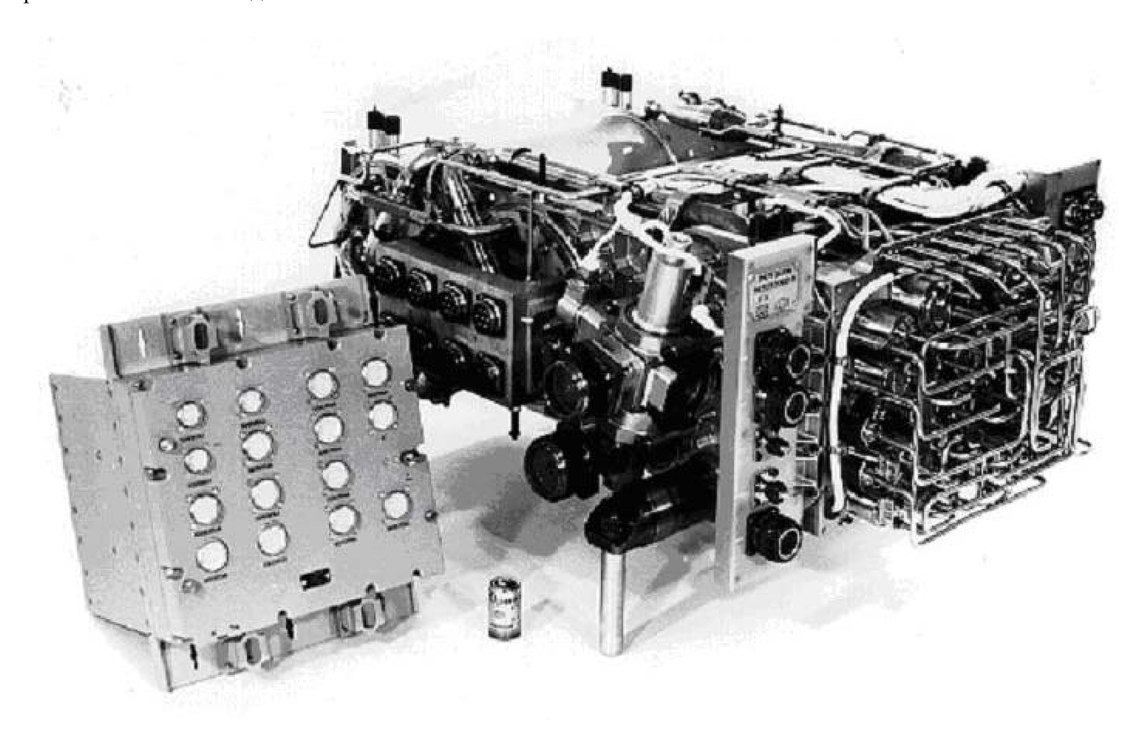


Рисунок 2

В 1992 г. по результатам тестирования в исследовательском центре Европейского Космического Агентства в Нордвайке (Нидерланды) он получил высокую оценку и был рекомендован для использования в европейских космических программах. В дальнейшем ресурс ЭХГ "Фотон" был доведен до 5000 часов, а экспериментально подтвержденная сохраняемость его технических характеристик в условиях складского хранения достигла 13 с лишним лет. Всего было выпущено около 120 таких генераторов.

Таблица 1— Технические характеристики электрохимического генератора тока "Фотон"

Характеристики ЭХГ	**Пояснения**	**Значение**
Напряжение, В		34…29
Мощность, кВт	номинальная	10
	пиковая	25
Ресурс,ч		2000
Эффективность, (КПД) в %, при номинальных нагрузках		65…75
Удельный расход реагентов, г/А·ч		11,4
Масса, кг	энергоблока	145
	блока автоматики	15
Габаритные размеры, мм	энергоблока	920x700x360
	блока автоматики	275x350x372
Условия работы ТЭ *(поддерживаются автоматически)*		
Температура, °С		100
Давление газов, МПа		0,4
Концентрация КОН, % масс		41...43

Продолжение таблицы 1 ІИЖТ

Характеристики ЭХГ	Пояснения	Значение
Характеристики единичного ТЭ в составе ЭХГ		
Удельная масса, г/см^3		0,48
Напряжение, В, без нагрузки		1,150…1,160
Напряжение при нагрузке 0,22 А/см^2		0,970…0,980
Напряжение, В, при нагрузке 1 А/см^2		0,782…0,798
Изменение напряжения, В, при изменении объема электролита на 30 % при нагрузке 0,22 А/см^2		0,01
Фактические показатели надежности ЭХГ		
Средняя наработка на отказ, ч		2000
Суммарная наработка всех ЭХГ в ходе отработки и эксплуатации, ч		80000
Гарантийные обязательства поставщика		
Гарантийный срок сохраняемости генератора с момента изготовления, лет		10
Гарантийный срок эксплуатации (в расконсервированном состоянии) с момента изготовления, лет		5

В последние годы по договорам с ОАО "АвтоВАЗ" была проведена модернизация ЭХГ "Фотон" под требования электромобиля на базе автомобиля ("Нива"). В первую очередь необходимо было форсировать мощность генератора. Характеристики единичных ТЭ открывали такую возможность, благодаря тому, что они могли выдержать нагрузку 0,8÷1,0 А/см^2, значительно превышающую ранее принятую в качестве номинальной (0,22 А/см^2), правда при некотором сокращении ресурса. С целью повышения напряжения были перекоммутированы батареи ЭХГ. Если раньше каждая из 2-х БТЭ ЭХГ содержала по 4 параллельно соединенных секций (по 32 элемента), то модернизированная БТЭ состояла из 2-х параллельно соединенных секций по 66 элементов. Батареи в ЭХГ были скоммутированы последовательно.

Форсированный ЭХГ "Фотон-МВК" (модернизированный водородо-кислородный) в составе ходового макета электромобиля "Лада-Антел-1 успешно прошел ходовые испытания, был представлен в августе 2001 г. на пятом Московском международном автосалоне и развивал мощность до 28 кВт при плотности тока нагрузки 0,81 А/см^2 . Это позволило электромобилю развивать скорость близкую к 90 км/час на горизонтальном участке дороги.

С середины 2002 года были начаты исследования по изучению возможности работы щелочных ТЭ на воздухе.

Как отмечалось ранее, работа щелочных ТЭ (ЩТЭ) на воздухе, не очищенном от CO_2, затруднена. ЩТЭ ЭХГ "Фотон" в этих условиях при нагрузке на активное сопротивление уже за 15 часов практически становится неработоспособным. Коэффициент полезного использования окислителя (КПИО) в этих экспериментах составлял 50 %.

Для обеспечения стабильной работы топливных элементов воздух очищался от CO_2 с помощью трехступенчатого скруббера. Скруббер заправлялся высококонцентрированной NaOH и позволял проводить очистку воздуха от CO_2 5÷10 ppm на протяжении 250÷300 часов (~120 нм^3). Ресурсные испытания 5-ти элементной батареи в течение 240 часов при плотности тока 220 мА/см^2 с использованием в качестве окислителя воздуха показали, что скорость деградации напряжения ЩТЭ ЭХГ "Фотон" при работе на воздухе (ЩТЭ В-В), очищенном от CO_2, не выше скорости деградации при работе на чистом кислороде. Изменение напряжения элементов батареи представлено на рисунке 3. Дрейф напряжения при этих испытаниях составил, в среднем, 0,37 мВ/сут., что соответствует обычно наблюдаемому при использовании в качестве окислителя чистого кислорода. Поэтому представляется вполне корректным использовать данные по механизму деградации, полученные ранее.

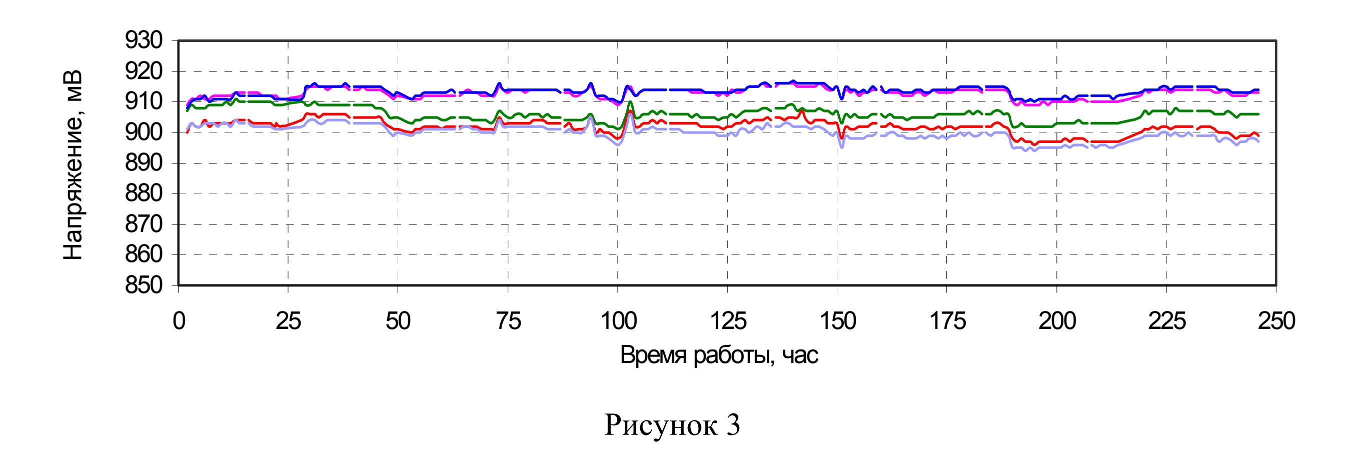


Рисунок 3

Причины деградации напряжения В-К ТЭ со щелочным электролитом на УЭХК исследованы детально. Группа причин, порожденных изменением характеристик электролитоносителя, электролита и электродов, ответственна за деградацию 1…3 мкВ/час·эл при плотности тока нагрузки 220 мА/см^2 и температуре 85…98 °С. С такой деградацией батареи ЭХГ "Фотон-МВК" работают 2500…5000 часов, а затем она увеличивается за счет возрастания поляризации (вплоть до переполюсовки) элементов, расположенных в отрицательных узлах коммутации БТЭ (в таком состоянии БТЭ может эксплуатироваться еще до 6000…7000 часов). Указанное обстоятельство связано с увеличением в элементах, расположенных вблизи отрицательных узлов коммутации, объема электролита, и, как следствие, уменьшением периметра трехфазной границы.

Способность ЩТЭ «Фотон» работать в широком диапазоне изменения коэффициента полезного использования кислорода воздуха является очень важной характеристикой, значительно упрощающей конструкцию энергоустановки, в частности системы поддержания материального баланса и подачи воздуха.

Результаты этих работ использованы в ЭХГ для электромобиля на базе ВАЗ 2111, который был представлен на шестом международном автосалоне в г. Москве в августе 2003 года, а в марте 2004 г. – на 74 международном автосалоне в Женеве.

Размещение ЭХГ в подкапотном пространстве ВАЗ 2111 представлено на рисунке 4.



Рисунок 4

2 ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Хотя электрохимический метод производства электроэнергии из химической энергии кислорода и водорода в топливных элементах был открыт более 160 лет назад Гроувом (в 1839 году), первые практические устройства начали появляться только немногим более 40 лет назад для космических программ США и России. При этом в основном применялись щелочные топливные элементы, работающие на чистых реагентах (водороде и кислороде). В то же время (в 60-е годы) источник энергии на топливных элементах был опробован и на автомобиле фирмой General Motors, которая в Детройте показала действующий автомобиль на топливных элементах. Двигатель развивал мощность 32 кВт, а пробег от заправки до следующей заправки составлял около двухсот километров. Несмотря на многообещающие перспективы, работы по этому проекту были прекращены в связи с общими неблагоприятными условиями для применения топливных элементов в 60-е годы, такими как низкие цены на

нефть и практически полное отсутствие заботы о защите окружающей среды.

Следующий всплеск интереса к альтернативным силовым установкам на топливных элементах возник в 80-х годах в связи с мировым энергетическим кризисом и возникновением проблем с экологией. С тех пор многие разработчики не прекращают исследований в этой области.

Топливный элемент - это электрохимическое устройство, которое превращает энергию химической реакции непосредственно в электрическую (рисунок 5). Он представляет собой блок, состоящий из электролитного слоя, в качестве которого может быть использована ионопроводящая жидкость (раствор[1] или расплав), ионопроводящий полимер или ионопроводящая керамика. К электролитному слою с каждой стороны прижаты два пористых электрода: анод и катод. Каждый электрод имеет пористый активный слой, в котором происходит электрохимическая реакция, и пористую подложку, являющуюся жёсткой основой электрода, через поры которой в зону реакции подаются топливо и окислитель, а твёрдый каркас также играет роль токосборника.

Для того чтобы топливный элемент начал функционировать, на анод надо подать топливо, а на катод – окислитель. При этом на первом электроде происходит окисление поступающего вещества (топлива) с отдачей электронов во внешнюю цепь, а на втором – восстановление окислителя за счёт поступающих из внешней цепи электронов.

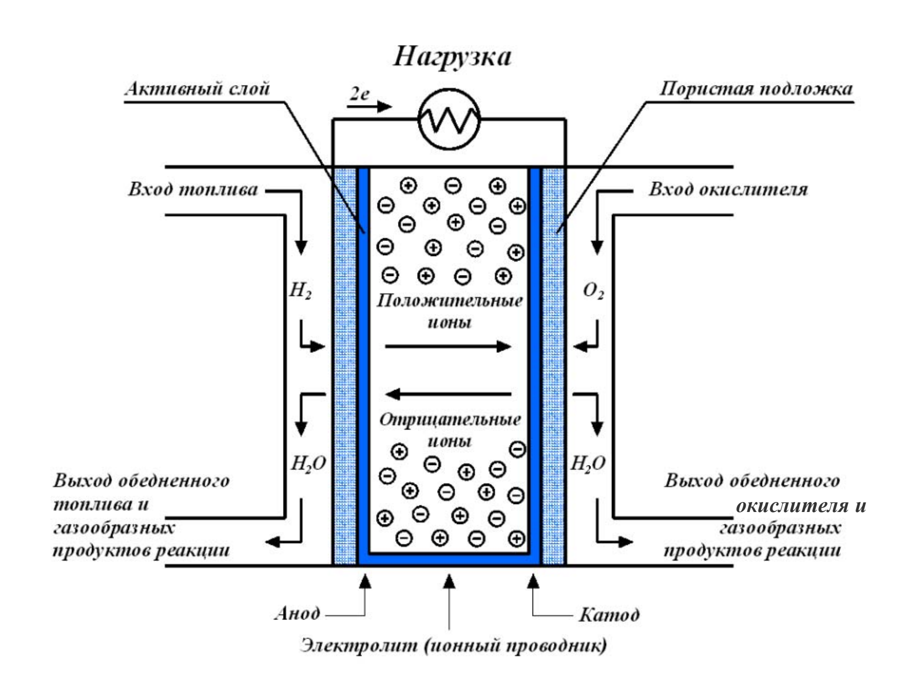


Рисунок 5 – Схема топливного элемента

[1] раствор может содержаться в пористой среде, например асбестовой матрице

Поскольку в результате единичного акта реакции во внешнюю цепь может выделиться лишь один или несколько электронов, то для увеличения величины снимаемого тока поверхность, где происходит токообразующая реакция, должна быть максимально развита.

Когда в качестве топлива и окислителя используются газообразные реагенты (как показано на рисунке 5, то реакция может происходить только там, где есть контакт между электролитом (проводником ионов), проводником электронов и поступающим на электрод реагентом (топливом или окислителем). Для повышения эффективности топливного элемента (КПД) эта граница трёх различных функциональных сред должна быть максимально развита.

В идеале характеристики топливных элементов определяются теми электрохимическими реакциями, которые протекают на его электродах.

При использовании в качестве реагентов водорода и кислорода на водородном электроде идет реакция:

$$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2\bar{e},$$

в результате которой образуется вода и выделяются электроны. Реакцию, происходящую на кислородном электроде, можно записать в виде:

$$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-.$$

Если электроды соединить металлическим проводником, по нему потекут электроны, создавая тем самым электрический ток.

Суммарно реакции, протекающие в ТЭ, можно представить в виде:

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = \text{электроэнергия} + H_2O + 242 \text{ кДж/моль}$$

3 ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ПНЕВМОГИДРАВЛИЧЕСКАЯ СХЕМА ЭНЕРГОБЛОКА

Таким образом, для обеспечения работы ТЭ к нему должны быть подведены топливо (например, водород) и окислитель (например, кислород), а отведены электричество (по мере необходимости), вода и тепло. Принципиальная схема такого устройства показана на рисунке 6.

Условно на схеме можно выделить следующие системы: удаления воды (циркуляции водорода), термостатирования батареи, циркуляции кислорода, охлаждения, подачи реагентов и продувок.

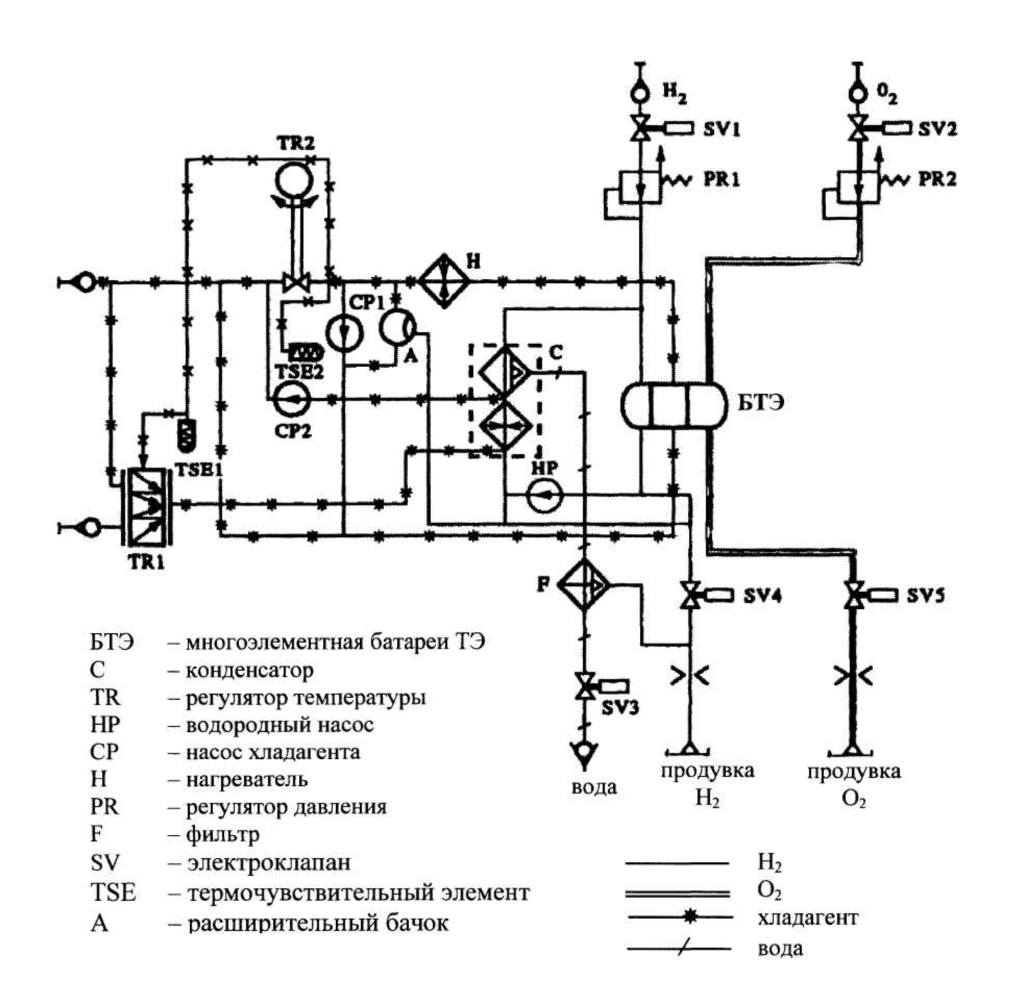


Рисунок 6 – Принципиальная пневмогидравлическая схема

<u>Система водоудаления</u>

Образующаяся в результате электрохимической реакции вода выделяется в ТЭ, разбавляя электролит. Толщина асбестовой матрицы ТЭ с электролитом составляет до 0,4 мм. Содержание электролита в ней ничтожно мало. При любых нагрузках ЭХГ из батареи ТЭ в любой момент времени должно отводиться столько воды, сколько её образуется на любой элементарной площади ТЭ. Вследствие малых буферных емкостей ТЭ к системе водоудаления предъявляются весьма жесткие требования.

Основная часть системы – замкнутый, герметичный водородный контур. В состав контура входят: водородный насос **HP** и конденсатор **C**.

Принцип действия системы основан на испарении воды с поверхности водородных электродов ТЭ и конденсации её в конденсаторе. Условия испарения воды из ТЭ обеспечиваются системой терморегулирования батареи. Условия конденсации – температурой конденсатора. Количество отводимой воды определяется расходом водорода в контуре, который обеспечивается водородным насосом. Температура конденсатора является функцией темпе-

ратуры БТЭ. Она устанавливается при настройке и может быть изменена по результатам диагностики ЭХГ путем изменения температурной уставки регулятора **TR1**.

Вода из конденсатора отводится по мере накопления через фильтр **F** и клапан **SV3**.

Циркулирующая вдоль поверхности водородных электродов пароводородная смесь насыщается водяным паром при рабочей температуре батареи и переносит его в конденсатор, температура которого поддерживается ниже температуры батареи.

Система термостатирования

Система представляет собой замкнутый герметичный гидравлический контур, заполненный диэлектрическим теплоносителем. В состав контура входят: БТЭ, нагреватель **H**, обеспечивающий первоначальный разогрев ЭХГ, насос **CP1**, регулятор температуры **TR2**, датчик температуры **TSE2**, расширительный бачок **A**. Циркуляция теплоносителя в контуре обеспечивается насосом **CP1**. Насос должен обеспечить равномерный поток через все ТЭ.

Регулятор TR2 обеспечивает поддержание заданной температуры теплоносителя на входе в БТЭ при любых нагрузках ЭХГ.

Расширительный бачок **A** имеет гибкий разделительный элемент с сигнализацией уровня в трех положениях (аварийный максимум, норма и аварийный минимум). Сигнализатор уровня позволяет обеспечивать дозированную заправку контура через специальные заправочные клапаны, а также предупреждать о возможности возникновения аварийной ситуации в системе термостатирования на всех режимах работы ЭХГ. Заданное давление в контуре обеспечивается водородом $(4^{+0,1})\cdot 10^5$ Па $[(4^{+0,1})$ кгс/см$^2]$ через разделительный сильфон.

Система охлаждения

Система представляет собой замкнутый контур, заправленный теплоносителем, который подключается к системе водяного охлаждения энергоустановки через самогерметизирующиеся клапаны.

В состав системы входят: центробежный насос **CP2**, регулятор температуры **TR1**, водяные полости конденсатора **C**, датчик температуры **TSE1**.

Система обеспечивает охлаждение ЭХГ на всех режимах эксплуатации.

Насос **CP2** обеспечивает постоянный расход воды на всех режимах работы ЭХГ.

Регулятор **TSE1** поддерживает заданную температуру воды на входе в конденсатор **C**.

Система подачи реагентов

Водород и кислород подаются в энергоблок из системы хранения реагентов под давлением.

Клапан подачи водорода **SV1** должен иметь достаточно большое проходное сечение и иметь минимальное гидравлическое сопротивление. При этом он должен обеспечивать дос-

таточную герметичность при заданных давлениях в прямом и обратном направлениях.

Регуляторы давления **PR1** и **PR2** – релейные, прямого действия. При снижении давления в водородном контуре обеспечивается подача водорода через регулятор **PR1**. При повышении давления до номинального давления клапан **PR1** закрывается и подача водорода прекращается.

Клапан подачи кислорода **SV2** должен обеспечивать требуемую герметичность в прямом и обратном направлениях при заданных условиях.

Регулятор давления кислорода **PR2** прямого действия обеспечивает поддержание давления в кислородном контуре на уровне близком к давлению в водородном.

Клапаны регуляторов давления водорода и кислорода должны обеспечивать требуемую герметичность при рабочих давлениях газов на входе в энергоблок в безрасходном режиме, когда входные клапаны **SV1** и **SV2** открыты.

Система продувок

Продувка водородных и кислородных полостей БТЭ обеспечивается периодическим открытием клапанов **SV4** и **SV5**. Длительность импульса продувок и интервалы между продувками определяются чистотой рабочих компонентов и объемом водородных или кислородных полостей контуров БТЭ.

Консервация ЭБ

Консервация – замена рабочих компонентов (водорода и кислорода) в газовых полостях ЭБ на азот.

При этом газы в ЭБ после отключения нагрузки ЭХГ сбрасываются в продувочные магистрали. Полости ЭБ заполняются азотом.

4 ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СХЕМА ЭХГ

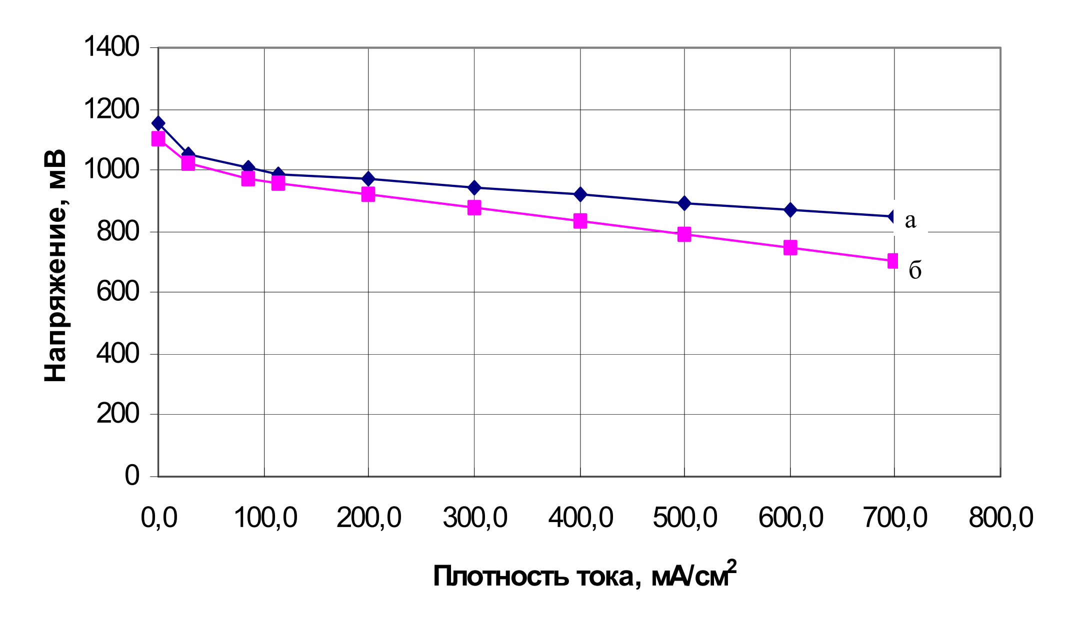
Основным токогенерирующим элементом ЭХГ является топливный элемент, величина напряжения на котором изменяется в зависимости от плотности снимаемого тока в соответствии с начальной и конечной (через 6000 часов) вольт-амперной характеристикой, приведенной на рисунке 7.

Эта ВАХ определена при температуре 85 °С и давлении газов около 0,4 МПа. За начальный экспоненциальный спад напряжения отвечает активационная поляризация (АП) катода в соответствии с микрокинетическими характеристиками системы «Pt-KOH-температура, концентрация электролита, давление газов». У рассматриваемого ТЭ она, достигнув в начале ресурса величины 70…100 мВ при плотности тока от 60 до 100 мА/см^2, при дальнейшем увеличении нагрузки не меняется.

За наклон линейного участка ВАХ отвечает омическая поляризация, и она в основном определяется сопротивлением электролита, заключенным в матрице.

При высоких нагрузках из-за нехватки рабочих газов в электродах может резко увеличиваться газодиффузионная поляризация и наблюдаться крутой спад напряжения ВАХ (наступает так называемое состояние предельного тока). У разработанных на УЭХК топливных элементах предельный ток не был обнаружен даже при нагрузке 2,8 А/см ^{2}.

Закладываемая в конструкцию ВАХ топливного элемента усреднена по экспериментальным исследованиям.



а – в начале ресурса; **б** – в конце ресурса (через 6000 часов)

Рисунок 7 – Вольт-амперные характеристики усредненного топливного элемента.

Требуемое напряжение БТЭ обеспечивается количеством последовательно соединенных топливных элементов. Необходимая мощность при заданном напряжении определяется размером поверхности одного элемента. Принципиальная электрическая коммутация ТЭ показана на рисунке 8.



Рисунок 8 – Электрическая схема соединения ТЭ в батарее

Расчет количества топливных элементов

Задавшись мощностью ЭХГ, например, 55 кВт и напряжением 240 В, получим, что ток нагрузки батареи должен быть равен 230 А. В принятой схеме коммутации топливных элементов такой ток может быть обеспечен при плотности 653,5 мА/см^2 (если площадь топливных элементов 350 см^2). Как следует из ВАХ ТЭ, на конец ресурса (рисунок 7) напряжение на топливном элементе в этом случае будет 720-730 мВ. Отсюда следует, что число элементов в разрабатываемой батарее должно быть ~ 330. При площади элемента 700 см^2 количество топливных элементов снижается примерно в 2 раза (до 165 шт.).

На основании проведенных расчетов в таблице 2 представлены расчетные начальные и конечные характеристики батареи ТЭ: ток, напряжение, мощность, потребление водорода и кислорода.

Приведенные результаты показывают, что потребление реагентов при мощности ~ 55 кВт в начале эксплуатации составит: водорода ~42 г/кВт·ч, кислорода ~337 г/кВт·ч. В конце же ресурса эти величины возрастут соответственно до ~52,0 г/кВт·ч и ~410,0 г/кВт·ч.

Таблица 2 – Характеристики батареи

Ток нагрузки, А	**В начале ресурса**				**В конце ресурса**			
	Напряжение, В	Мощность, кВт	Потребление водорода, г/кВт·ч	Потребление кислорода, г/кВт·ч	Напряжение, В	Мощность, кВт	Потребление водорода, г/кВт·ч	Потребление кислорода, г/кВт·ч
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
0	381,5	–	–	–	365,0	–	–	–
10	346,5	3,47	35,82	284,27	338,3	3,38	36,69	291,16
30	333,3	10,00	37,24	295,53	320,1	9,60	38,77	307,72
40	326,7	13,07	37,99	301,50	315,8	12,63	39,30	311,91
50	324,4	16,22	38,26	303,64	311,8	15,59	39,80	315,91
60	322,1	19,33	38,53	305,81	307,8	18,47	40,32	320,012
70	319,8	22,39	38,81	308,01	303,8	21,27	40,85	324,23
80	317,5	25,40	39,09	310,24	299,8	23,98	41,40	328,55
90	315,2	28,37	39,38	312,50	295,8	26,62	41,96	333,0
100	312,8	31,28	39,68	314,90	291,9	29,19	42,52	337,45
110	310,5	34,16	39,97	317,23	287,9	31,67	43,11	34213
120	308,2	36,98	40,27	319,60	283,9	34,07	43,72	346,95
130	305,9	39,77	40,57	322,0	279,9	36,39	44,34	351,91
140	303,6	42,50	40,88	324,44	275,9	38,63	44,98	357,01
150	301,3	45,20	41,20	326,92	271,9	40,79	45,65	362,27
160	299,0	47,84	41,51	329,43	267,9	42,86	46,33	367,68
170	296,7	50,44	41,83	331,99	263,9	44,86	47,03	373,25
180	294,4	52,99	42,16	334,58	259,9	46,78	47,75	378,99
190	292,1	55,50	42,49	337,21	255,9	48,62	48,50	384,92
200	289,7	57,94	42,84	340,01	251,9	50,38	49,27	391,03
210	287,4	60,35	43,18	342,73	247,9	52,06	50,06	397,34
220	285,1	62,72	43,53	345,49	243,9	53,66	50,89	403,86
230	282,8	65,04	43,89	348,30	240	55,20	51,71	410,42
240	280,5	67,32	44,25	351,16	239,0	56,64	52,59	417,37

Важным параметром ЭХГ является его коэффициент полезного действия.

Величины КПД для разных мощностей, рассчитанные исходя из полезного потребления водорода, приведены в таблице 3.

Таблица 3 – КПД в начале и конце ресурса

Мощность, кВт	КПД, %	
	в начале ресурса	в конце ресурса
55	60	49,5
50	61	51,9
17	67	63,9

Следует заметить, что к.п.д. может быть повышен за счет снижения плотности работчего тока, но это в свою очередь приведет, при сохранении мощности, к увеличению габаритных размеров батареи.

5 ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ БЩТЭ ПРИ ПИТАНИИ КАТОДОВ ВОЗДУХОМ

В 2001 – 2002 годах на УЭХК были проведены работы по исследованию возможности использования в качестве окислителя кислорода воздуха при испытаниях модулей ЩТЭ и батарей ЭХГ «Фотон».

Прежде всего следует отметить, что при использовании воздуха, не очищенного от диоксида углерода, работа топливных элементов была нестабильной. CO_2, поступающий с воздухом, взаимодействовал с гидроксидом калия. В результате не только карбонизировался электролит с соответствующим уменьшением электропроводности и повышением вязкости, но (и это, по-видимому, главное) на катоде образовывался визуально наблюдаемый белый осадок углекислых солей калия, затрудняющий газовое питание электрода.

На рисунке 9 приведено типичное изменение напряжения и плотности тока нагрузки усредненного ТЭ (по пяти элементам батареи) во времени, на катоды которых подавался воздух, не очищенный от углекислого газа. Снижение плотности тока нагрузки во времени связано с тем, что элементы нагружались на активное сопротивление.

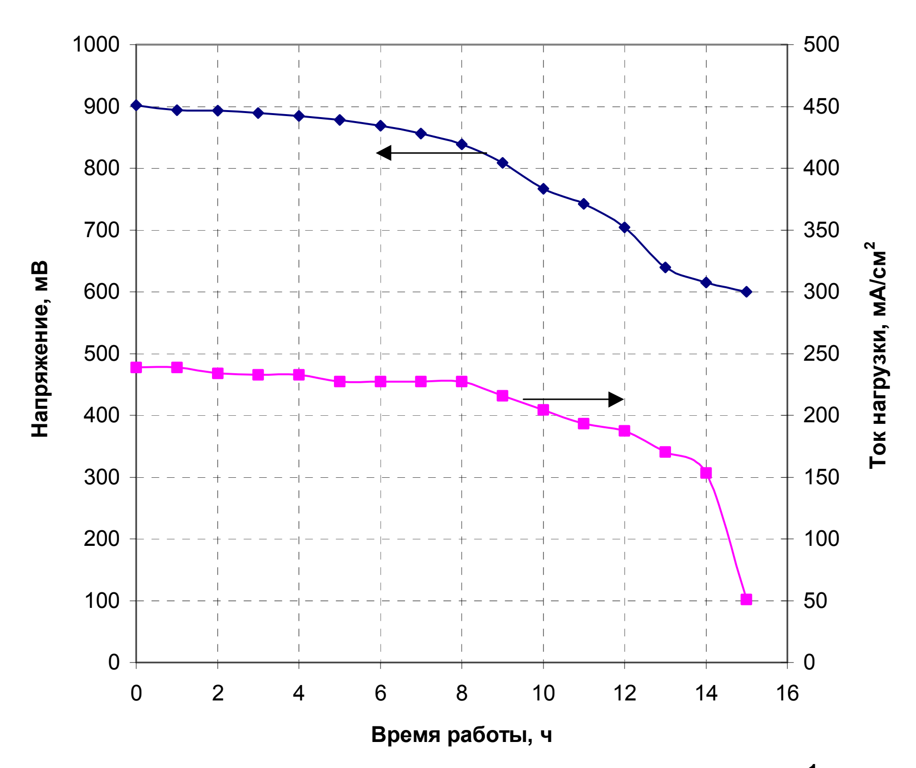


Рисунок 9 – Изменение напряжения и тока нагрузки усредненного[1] ТЭ «Фотон» во время работы на воздухе с 0.037%-ым содержанием CO_2 (H_2/воздух, PH_2=4ата, Рвоздуха=4.1ата, $T_{БТЭ}=98^oC$, $T_C=72^oC$, КПИО=50%).

Анализ комплектующих ЭХГр после разборки БТЭ обнаружил, что содержание K_2CO_3 в катоде было почти в 2–3 раза больше, чем в аноде. Ясно, что для достижения стационарной работы элементов было необходимо очистить воздух от CO_2. С этой целью на линии подачи воздуха был установлен скруббер, содержащий около 1,6 кг аскарита (асбеста, пропитанного NaOH) с емкостью по углекислому газу, примерно равной 20% от массы аскарита.

[1] Усредненный ТЭ (УТЭ) – это гипотетический элемент, напряжение которого равно напряжению секции БТЭ, в которой все элементы скоммутированы последовательно, деленному на число элементов, а ток – общему току батареи, деленному на число параллельно соедененных секций.

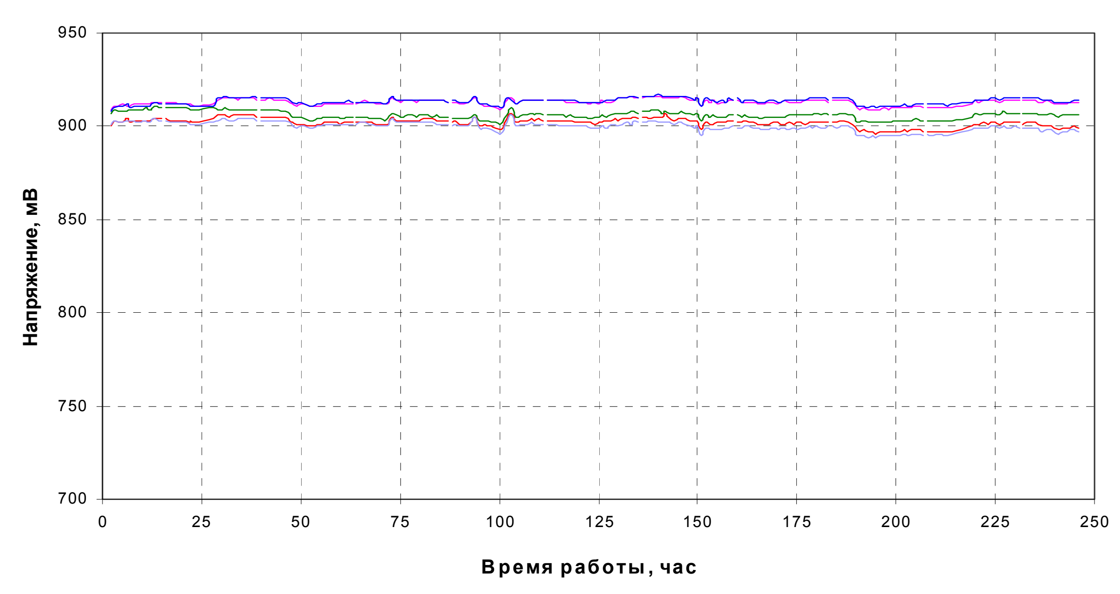


Рисунок 10 - Изменение напряжения пяти элементов модуля БТЭ ЭХГ «Фотон» во время работы с очисткой воздуха от CO_2 (H_2/воздух, PH_2=4ата, Рвоздуха=4,1ата, $T_{БТЭ}$=98°C, T_C=75°C, КПИО=50%).

Это обеспечило стабильную работу 5-элементной батареи при плотности тока нагрузки 220 мА/см^2 по крайней мере в течение 240 часов с выработкой около 10000 А·ч (испытания были остановлены в плановом порядке). На рисунке 10 приведено изменение напряжения ТЭ во время работы для случая очищенного воздуха при плотности тока нагрузки равной 215…225 мА/см^2; коэффициент полезного использования кислорода при этом составлял 50 %. С потоком непрерывно продуваемого воздуха уносилось около 30 % синтезируемой воды. Дрейф напряжения не превышал обычно наблюдаемого при использовании в качестве окислителя чистого кислорода. Таким образом, дополнительные градиенты концентрации электролита как по площади, так и по толщине элемента, вызванные значительной продувкой воздуха, ощутимо не повлияли на величину дрейфа напряжения (по крайней мере в течение 240 часов).

В то же время необходимо отметить, что использование чистого кислорода вместо воздуха позволяет: в несколько раз уменьшить размеры батареи ТЭ; отказаться от далеко не бесшумного и достаточно дорогого компрессора-эспандера для сжатия воздуха; исключить фильтры для очистки воздуха от пыли; не применять устройства, очищающие воздух от отравляющих катализатор промышленных газов наших городов; повысить удельные характеристики всей энергоустановки; увеличить полезное использование водорода; снизить стоимость энергоустановки как за счёт уменьшения её габаритов, так и за счёт снижения расхода драгметаллов.

6 СРОК СЛУЖБЫ БАТАРЕИ

Для примера внешний вид батареи топливных элементов показан на рисунке 11.



Рисунок 11 – Батарея топливных элементов.

В настоящее время достигнутый срок службы батареи составляет 5000 часов. Причины, ограничивающие его, хорошо изучены, и с учетом этого проведены первые испытания батареи ТЭ в течение 10 000 часов. Возможные пути дальнейшего увеличения срока службы также понятны, но окончательное решение о их внедрении может быть принято после проведения соответствующих НИОКР.

Имеющиеся представления о факторах и процессах, ограничивающих ресурс батареи топливных элементов с матричным щелочным электролитом, могут быть заложены в основу логики диагностики состояния батареи и прогноза её остаточного ресурса. С этой целью можно предложить:

- ввести в компьютер исходную ВАХ в интервале примерно от (30-40) А до (200-240) А (этот участок ВАХ линейный);
- периодически один раз в (80-150) часов аппаратура управления выдает команду на одновременное измерение тока и напряжения ЭХГ, нагруженного на бортовую сеть; желательно, чтобы нагрузка была близка к цифрам, приведенным в предыдущем пункте;
- полученное напряжение сравнивается с напряжением при этом же токе исходной и конечной ВАХ, составляется пропорция с учетом отработанного времени и таким образом определяется остаточный ресурс.

7 КОНСТРУКЦИЯ ЭХГ

Электрохимический генератор (ЭХГ) является автономным источником электрической энергии. В состав ЭХГ входят энергоблок (ЭБ) и аппаратура управления (АУ). В состав ЭБ – батарея топливных элементов (БТЭ) и оборудование, обеспечивающее ее работу. АУ является электронным прибором, обеспечивающим управление, контроль и защиту ЭБ.

Оценки показывают, что ЭХГ мощностью 250 кВт (водород-кислород) может иметь вес ~ 600-800 кг, а габариты 1 х 1,4 х 0,8 м.

Теплоизоляцию можно выполнить в виде панелей, устанавливаемых после монтажа энергоблока в отсеке.

Хранение ЭХГ в законсервированном состоянии должно проводиться при температуре от плюс 5 до плюс 50 ^{o}C в течение 10 лет и более.

8 ЭКСПЛУАТАЦИЯ ЭХГ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

ЭХГ является автономным управляемым источником электрической энергии. Во включенном состоянии ЭХГ потребляет водород и кислород, удаляя тепло и воду пропорционально нагрузке.

Хранение ЭХГ осуществляется в складских условиях при температуре окружающей среды от плюс 5 до плюс 50 °С. Водородные и кислородные полости ЭБ заполнены инертно-восстановительной смесью азота с водородом при давлении на 0,05 МПа выше атмосферного. Контур термостатирования - заполнен теплоносителем.

Для подключения ЭХГ к работе необходимо:

1) Подключить ЭБ к магистралям подачи азота, водорода и кислорода;
2) Подключить контур охлаждения ЭБ к внешней системе охлаждения;
3) Подключить ЭБ к магистралям отвода продувочных газов;
4) Подключить ЭБ к сборнику реакционной воды;
5) Подключить кабели питания и связи между аппаратурой управления АУ и ЭБ ЭХГ.

В состав ЭХГ входят: аппаратура управления (АУ), датчики и исполнительные органы электроавтоматики, установленные на энергоблоке, сам энергоблок (ЭБ) и связи между ними.

ЭХГ может находиться в следующих режимах работы: «Включение», «Включен», «Выключение», «Стоп».

Управление работой ЭХГ осуществляет АУ ЭХГ в соответствии с программным обеспечением (ПО), находящемся в АУ.

9 СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЭ С ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНОЙ И ЩЕЛОЧНЫХ ТЭ

Для стационарных энергоустановок малой мощности и энергоустановок для автомобилей на ТЭ в настоящее время в подавляющем большинстве разрабатываются топливные элементы с протонообменной мембраной (ПОМ).

Бурный рост разработок по протонообменным ТЭ наблюдался в 90-е годы. Проведенный анализ этих разработок говорит о том, что в 2000 году американские специалисты считали, что основные научные проблемы в этой области решены. Однако широкое внедрение энергоустановок на их основе отодвигалось все дальше и дальше. В 2003 году на ежегодном семинаре по ТЭ, проводимом в США, в котором приняли участие не только американские ученые, инженеры, специалисты по экономическим оценкам, но и ведущие ученые из других стран, было констатировано, что «сложности, возникшие с проблемами обеспечения необходимых удельных характеристик, ресурса и стоимости,[1] оказались чрезмерными. Для преодоления их «требуются новые фундаментальные, широкомасштабные исследования и разработки, причем во многих областях науки и на их стыках».

Альтернативой ТЭПОМ в некоторых областях могут быть ЩТЭ.

Представлялось интересным сравнить удельные характеристики БТЭ со щелочным электролитом и протонообменной мембраной. Однако ни один разработчик никогда не приводит данных, полностью характеризующих конкретную батарею ТЭ или энергоустановку: ВАХ единичного ТЭ, их количество, площадь и толщину, массу, рабочие температуру и давление, количество катализатора, соотношение рабочих и габаритных площадей, объемов и масс, потребление энергии на собственные нужды при выработке электроэнергии. Наиболее полные сведения по своей БТЭ ПОМ опубликовала фирма Siemens[2]; она и была выбрана для сравнения с разработанной на УЭХК батареей ЩТЭ (1985 г.). Сравниваются батареи одинаковой мощности (34 кВт), работающие на водороде и кислороде.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) усредненных топливных элементов (УТЭ) этих батарей приведены на рисунке 12. Дополнительные исходные данные, использованные для выполнения расчетов, представлены в таблице 4.

---

[1]. Стоимость 1 кВт мощности современных установок на ТЭПОМ составляет 10000 – 25000 €.

[2] Можно отметить, что работы по ЭХГ для подводной лодки, начатые на Siemens в 60-х годах 20-го века, сначала базировались на ЩТЭ. Переориентировка фирмы на ТЭПОМ, по-видимому, связана с тем, что она использовала ЩТЭ не с матричным, а с циркулирующим электролитом, что обусловило низкие удельные характеристики, усложнило как конструкцию БТЭ, так и пневмогидравлическую схему, обострило коррозионную обстановку в батарее и привело к большим токам утечки.

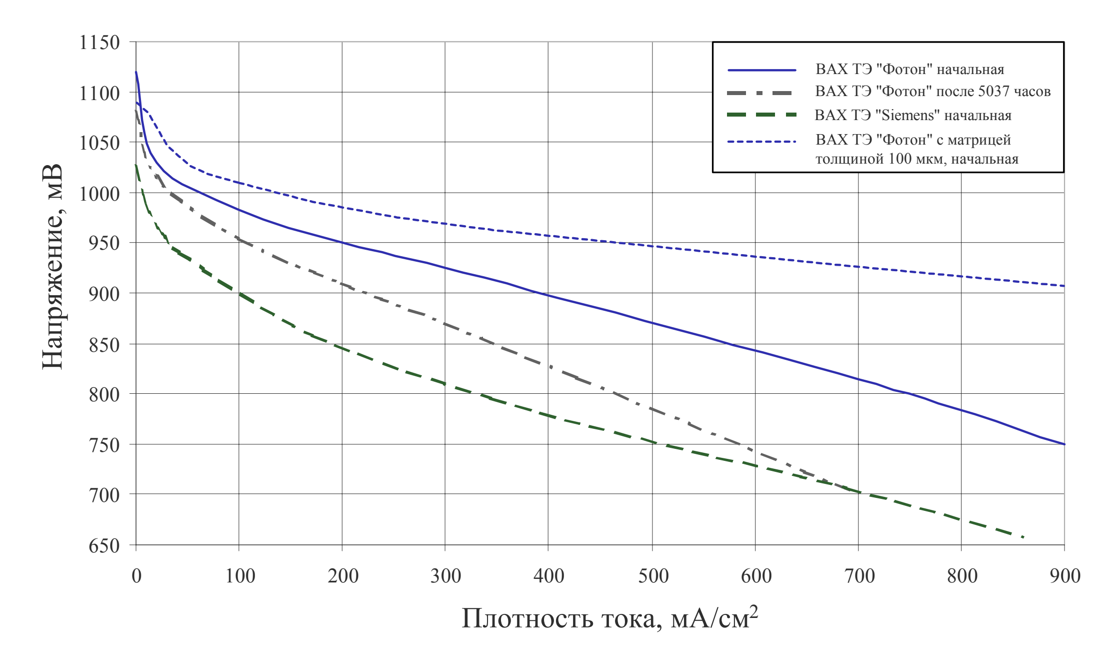


Рисунок 12 -– ВАХ УТЭ[1] БТЭ “Фотон” и БТЭ фирмы Siemens.
Давление газов 0,2 МПа, температура 85°С.

Таблица 4 – Некоторые сведения о сравниваемых батареях.

Тип ТЭ в БТЭ	Мощность, кВт	Количество элементов	Толщина элемента, мм	Количество катализатора,* мг/см^2		Давление газов, МПа		Рабочая температура, °С
				анод	катод	водорода	кислорода	
ЩТЭ	34	72	1,55	1,6	13,5	0,2	0,2	85
ТЭПОМ	34	72	2,00	4	4	0,21	0,23	80

Примечание: * Не вызывает сомнений, что удельная навеска катодного катализатора на ЩТЭ может быть снижена до приведенных в таблице навесок на ТЭПОМ при практическом сохранении ВАХ.

Результаты сравнительных расчетов для различных вариантов БТЭ, имеющих одинаковые площади электродов, объемы активной части и КПД, приведены в таблице 5.

[1] УТЭ – усредненный ТЭ

Таблица 5 – Результаты сравнения характеристик батарей.

Параметры БТЭ		**БЩТЭ исходн.**	**БЩТЭ через 5037 ч**	**БТЭ ПОМ**	**БЩТЭ исходн.**	**БЩТЭ через 5037 ч**	**БТЭ ПОМ**	**БЩТЭ исходн.**	**БЩТЭ через 5037 ч**	**БТЭ ПОМ**
Объем БТЭ	л	13,0	13,0	16,7	16,7	16,7	16,7	7,2	11,3	16,7
Напряжение	В	63,3	55,9	52,4	65,6	60,3	52,4	52,4	52,4	52,4
Плотность тока	мА/см^2	462	522	559	346	376	559	1002	641	559
Площадь ТЭ	см^2	1163	1163	1163	1499	1501	1163	648	1012	1163
Напряжение одного ТЭ	В	0,879	0,777	0,728	0,911	0,838	0,728	0,728	0,728	0,728
КПД БТЭ	%	70,3	62,2	58,2	72,9	67,0	58,2	58,2	58,2	58,2
Удельная мощность	кВт/л	2,62	2,62	2,03	2,03	2,03	2,03	4,7	3,01	2,03

Из таблицы видно, что если зафиксировать площадь ТЭ, то батарея ЩТЭ превосходит батарею ТЭПОМ по КПД и удельной мощности.

При равных объемах активной части батареи щелочная весьма существенно выигрывает у батареи ТЭПОМ по КПД.

При фиксированных КПД щелочная батарея имеет лучшие удельные характеристики.

Следует отметить, что все эти преимущества щелочной батареи сохраняются и через 5000 часов функционирования, даже если их сравнивать с характеристиками батареи ТЭПОМ, находящейся в исходном состоянии. Для ТЭПОМ же вопросы обеспечения требуемого ресурса весьма обострены.

Данные рисунка 12, кроме того, говорят о том, что характеристики ЩТЭ могут быть существенно улучшены за счет снижения толщины матрицы.

Сроки достижения ресурса 5000 часов на ТЭПОМ, начиная с 1998 года, постоянно отодвигаются. В 2002 году (а затем и в 2004) Министерство энергетики США вновь (как и 4 года назад) констатировало, что для ТЭПОМ достигнут ресурс только 1000 часов (причем неясно, о БТЭ с каким количеством элементов идет речь). Основное количество исследований, посвященных вопросам ресурса ТЭПОМ, появилось в последние 2-3 года. Их проанализировали и суммировали специалисты BPS D.P. Wilkinson и St-Pierre.

В качестве основных причин деградации единичного ТЭ они называют:

1. сложность управления влагосодержанием ТЭ;
2. механическое разрушение ПОМ;
3. смачивание гидрофобных материалов ТЭ;
4. загрязнения (прежде всего ионы металлов), выщелачиваемые из конструкционных материалов, разносящиеся по элементам «избыточной водой» и замещающие водород в сульфогруппах, в результате чего растут омические и массо-

транспортные ограничения в мембране, отравляется катализатор катода;

5. старение катализатора, вызывающее, в частности, сокращение площади контакта с ПОМ;
6. перетечки газов через мембрану (вплоть до таких величин, что наступает воспламенение);
7. растворение мембраны, потеря сульфогрупп;
8. возникновение плохо проводящей окисной пленки на металлических комплектующих ТЭ;
9. окисление угольной подложки;
10. растворение фторопласта.

При этом авторы не рассматривают проблемы ресурса батареи ТЭПОМ в целом. Однако в частных беседах (например, на автосалоне 2003 года в г. Женева) разработчики автомобилей на ТЭ сообщали, что ресурс существующих опытных образцов полноформатных батарей с ТЭПОМ, в частности фирмы BPS, не превышает 3000 часов.

Не дает четкого ответа на вопрос о ресурсе ТЭПОМ и фирма Siemens. Как и во всех других работах по ТЭПОМ, говорится о возможности эксплуатации БТЭ в течение 5000 часов и более, и в то же время для полноформатной батареи мощностью 30 (50) кВт приводятся результаты только за 1000 часов испытаний, а для единичного ТЭ здесь же даны результаты испытаний в течение 8000 часов.

В этом отношении весьма интересны данные, представленные на симпозиуме SAE TOPTEC в апреле 2003 года фирмой Gore, являющейся поставщиком самых больших объемов мембрано-электродных блоков (МЭБ) ТЭПОМ на мировом рынке.

МЭБ, непрерывно испытывавшиеся в стационарных условиях при плотности тока 800 мА/см^2 на водороде, работали 20000 часов со скоростью снижения напряжения 3-6 мкВ/час. При испытаниях же по графику нагрузки, ориентированному на автомобильное применение, скорость снижения напряжения при 800 мА/см^2 оказалась более 50 мкВ/час, и ресурс не превысил 400 часов. Столь большую разницу в результатах испытаний специалисты фирмы связывают с химической деградацией мембраны. Своим достижением фирма считает разработку МЭБ с ресурсом ~ 1500 часов и скоростью снижения напряжения 30 мкВ/час; при этом понимается, что необходимым является ресурс 5000 часов в условиях замораживания и оттаивания, холодного запуска, частых пусков и остановок.

В то же время, причины, приводящие к отказу отдельных элементов при эксплуатации в батарее ЩТЭ, на УЭХК уже выявлены и изучены, предложены и частично экспериментально проверены пути их устранения. Разработчикам БТЭ на основе ТЭПОМ еще предстоит выполнить эту исключительно длительную, трудоемкую и дорогостоящую работу. По-

этому имеющаяся на сегодня в распоряжении УЭХК информация не позволяет сделать заключение о том, что срок службы БТЭ с ТЭПОМ больше, а скорость деградации напряжения меньше по сравнению с батареями со ЩТЭ.

Некоторые специалисты, например Timothy Armstrong, Dane Wilson, Lynn Klett из Oak Ridge National Laboratory, Wayne Smith из Los Alamos National Laboratory, Nansy Galland из DOE (США), анализировавшие по заданию правительства США в 2002 году состояние дел в области ТЭ, считают, что «Щелочные ТЭ являются потенциально наиболее дешевыми ТЭ, благодаря используемым в них материалам и технологическим процессам их переработки. Они достаточно эффективны (КПД в системе 51%), могут работать циклически и периодически находиться в состоянии хранения. Надежность щелочных ТЭ убедительно продемонстрирована их более чем тридцатилетним использованием в космосе… Они содержат относительно недорогие составляющие и могут быть изготовлены с использованием простой техники на недорогих производствах. Их низкая стоимость даже при небольших объемах производства позволит использовать их в соответствующих нишах рынка до того, как будет возможно массовое производство других типов ТЭ (с протонообменной мембраной, твердоокисных) с конкурентоспособным уровнем стоимости».

46/1902-2278
Поспелов
5-62-27
ТБ1 10.11.2006